

**POROUS CARBON ELECTRODE MATERIAL, METHOD FOR
MANUFACTURING THE SAME, AND CARBON FIBER PAPER****Publication number:** WO0156103**Publication date:** 2001-08-02**Inventor:** NAKAMURA MAKOTO (JP); HOSAKO YOSHIHIKO (JP); OHASHI HIDEHIKO (JP); HAMADA MITSUO (JP); MIHARA KAZUSHIGE (JP)**Applicant:** MITSUBISHI RAYON CO (JP); NAKAMURA MAKOTO (JP); HOSAKO YOSHIHIKO (JP); OHASHI HIDEHIKO (JP); HAMADA MITSUO (JP); MIHARA KAZUSHIGE (JP)**Classification:****- International:** H01M4/86; H01M4/88; H01M4/96;
H01M4/86; H01M4/88; H01M4/96; (IPC1-7):
H01M4/96; H01M4/88; H01M13/50**- European:** H01M4/86B; H01M4/88; H01M4/96**Application number:** WO2001JP00486 20010125**Priority number(s):** JP20000018391 200000127;
JP20000201781 200000704**Also published as:**US6713034 (B2)
US2002175073 (A1) ←**Cited documents:**JP9324390
JP8002979
JP2092881
JP3285673**Report a data error here****Abstract of WO0156103**

A carbon fiber paper characterized in that it comprises an organic polymer compound as a binder and carbon fibers including fine fibers having an average diameter of less than 5 m and an average fiber length of 3-10 mm, a porous carbon electrode base material for fuel cells having a thickness of 0.05 to 0.5 mm, a bulk density of 0.3 to 0.8 g/cm³, a rate of strain of 10 mm/min, a bending strength of more than 10 MPa measured by a three-point bending test under the condition that the distance between the supports is 2 cm and the width of the test piece is 1 cm, and a deflection of the bending is 1.5 mm or more, and a method for producing a porous carbon electrode base material for fuel cells by impregnating the carbon fiber paper with a thermosetting resin, (setting the thermosetting resin by heating under pressure, and carbonize the resin are disclosed. The electrode base material has an excellent softness and an excellent bending strength, can be formed into a roll and produced with high productivity. The carbon fiber paper is preferably used for manufacturing the electrode base material.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

刊行物 3

【添付書類】

(1) 特許権力条約に基づいて公開された国際出版



WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年8月2日 (02.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/56103 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/06, 4/08, 13/30
- (52) 国際出願番号: PCT/JP2001/00486
- (53) 国際出願日: 2001年1月25日 (25.01.2001)
- (54) 国際出願の言語: 日本国語
- (55) 代表者データ:
寺越(2000-18391) 2000年1月27日 (27.01.2000) JP
仲間(2000-20178) 2000年7月4日 (04.07.2000) JP
- (71) 出願人(次項を除く全ての権利回復において): 三井
レイヨン株式会社 (MITSUISEI RAYON CO., LTD.)
JP/JP T 108-8504 東京都港区港南一丁目6番41号
Tokyo (JP).

(72) 登記名: および

(73) 登明書出願人(機関についてのみ): 中村 M (NAKA-
MURA, Makoto) JPN/PF. 大曾美喜 (OIMAE, Kuni-
hiko) JPN/PF. 斎田光夫 (SAITAMA, Mitsuo) JPN/PF.

尾形茂 (MITABARA, Kenichiro) JPN/JP T 733-0693
広島県大竹市御幸町1号 三井レイヨン株式会社 中
央研究所内 Hiroshima (JP). 安道芳彦 (OGASAKA,
Yoshikazu) JPN/JP T 733-0693 広島県大竹市御幸町20
番地 三井レイヨン株式会社 大竹事業所内 Hiroshima
(JP).

(74) 代理人: 金田和之, 外 (KANEDA, Nobuyuki et al.)
平 107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 赤坂見附
ビル8階 Tokyo (JP).

(75) 授与国 (国内): CA, JP, KR, US.

(76) 授与国 (国外): AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR.

選択公開翻刻:

—、既存課題報告書

二文字コード及び他の略語については、定期施行される
各PCTガゼットの番組に掲載されている「コードと略語
のガイドスノート」を参照。

(50) Title: POROUS CARBON ELECTRODE MATERIAL, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, AND CARBON FIBER PAPER

(51) 発明の名稱: 多孔炭素電極基材およびその製造方法並びに炭素繊維紙

(52) Abstract: A carbon fiber paper characterized in that it comprises an organic polymer compound as a binder and carbon fibers including fine fibers having an average diameter of less than 5 μm and an average fiber length of 3-10 mm, a porous carbon electrode material for fuel cells having a thickness of 0.05 to 0.8 mm², a bulk density of 0.3 to 0.8 g/cm³, a rate of strain of 10 mm/min, a bonding strength of 1.0 N/mm or more, and the MPA value obtained by a three-point bending test under the condition that the distance between the supports is 2 cm and the width of the specimen is 1 cm is 1.0 MPa or more, and a method for producing a porous carbon electrode base material for fuel cells by compounding the carbon fibers with a porous carbon material, adding the thermosetting resin by heating under pressure, and carbonizing the resin.

The electrode base material has an excellent softness and an excellent bonding strength, can be formed into a roll and produced with high productivity. The carbon fiber paper is preferably used for manufacturing the electrode base material.

WO 01/56103 A1

/機密有/

WO 01/56103 A1

(57) 著的:

バインダーとしての有機高分子化合物と炭素繊維とからなり、炭素繊維が平均直径 5 μm 未満かつ平均綫維長が 3 ~ 10 mm の粗繊維を含むことを特徴とする炭素繊維紙、厚みが 0.05 ~ 0.5 mm で構密度が 0.3 ~ 0.8 g/cm³であり、彎曲強度 1.0 mm/m 1 n、支点間距離 2 cm および試験片幅 1 cm の条件での 3 点曲げ試験において曲げ強度が 10 MPa 以上かつ曲げの屈のたわみが 1.5 mm 以上である燃料電池用多孔質炭素電極基材、並びに、上記炭素繊維紙に熱硬化性樹脂を含接し、加熱加圧により熱硬化性樹脂を硬化し、次いで炭素化する燃料電池用多孔質炭素電極基材の製造方法が提供された。

本発明の電極基材は、柔軟性および曲げ強度に優れ、ロールに巻くことができるなど生産性が高く、本発明の炭素繊維紙はこの電極基材を製造するのに好適である。

WO 01S5103

PCT/JP01/00486

明細書
多孔質炭素電極基材およびその製造方法並びに炭素繊維紙

技術分野

本発明は、炭素繊維紙及びそれを用いた燃料電池用電極基材、特に固体高分子型燃料電池用電極基材及びその製造方法に関するものである。

背景技術

固体高分子型燃料電池用の電極にはリン酸型燃料電池用の電極と比較して、ガス拡散・透過性、ハンドリングに耐えるための強度、柔軟性、電極製造時や電極を組んだときの圧縮に耐える強度等が必要とされる。また、固体高分子型燃料電池はリン酸型燃料電池に比べて小型のものが要求されているため、電極も薄型のものが必要とされている。このような固体高分子型燃料電池用の電極としては、炭素繊維紙を抄紙して熱硬化性樹脂を含浸させ、硬化後、焼成することにより製造されるものが主流となっているが、燃料電池の生産性向上のためにには、この電極がロール状に巻けるなどの柔軟性が必要となってくる。しかしながら、これまでの電極は炭素繊維同士の結合点の数が少ないと、空孔率を高くすると、導電性が悪くなるという問題があった。

特開平7-142068号公報には炭素質ミルドファイバーを混入することにより、導電性の良い多孔質炭素電極基材を示しているが、厚いため固体高分子型燃料電池に使用するには柔軟性に欠ける。

特開平9-157052号公報には多孔質炭素板とその製造方法の発明について記載されているが、この発明の電極は、嵩密度が低いため、導電性が十分であるとは言えない。

発明の顯示

本発明は、上記のような問題点を克服し、高い導電性を有かつ柔軟性を有する燃料電池用電極基材とその製造方法を提供すること、およびこの電極基材

WO 01/56103

PCT/JP01/06486

を製造するに好適な炭素繊維紙を提供することを目的とする。

本発明は、バインダーとしての有機高分子化合物と炭素繊維とからなり、該炭素繊維が平均直径 5 μm 未満かつ平均纖維長が 3 ~ 10 mm の細繊維を含むことを特徴とする炭素繊維紙である。

本発明の炭素繊維紙においては、前記有機高分子化合物がポリビニルアルコールであることが好ましく、また、前記有機高分子化合物がアクリロニトリル系ポリマーのバルブ状物あるいは短纖維であることが好ましい。また、前記炭素繊維がポリアクリロニトリル系炭素繊維のみからなることが好ましい。さらに、前記炭素繊維が、平均直径が 3 μm を越え 5 μm 未満で平均纖維長が 3 ~ 10 mm である細繊維と、平均直径が 5 μm 以上 9 μm 未満で平均纖維長が 3 ~ 10 mm の太繊維との混合物であることが好ましい。前記炭素繊維中に、前記細繊維が 40 質量%以上含まれることも好ましい。

本発明はまた、厚みが 0.05 ~ 0.5 mm で密度が 0.3 ~ 0.8 g/cm³ であり、かつ、歪み速度 10 mm/m s、支点間距離 2 cm および試験片幅 1 cm の条件での 3 点曲げ試験において曲げ強度が 10 MPa 以上でかつ曲げの際のたわみが 1.5 mm 以上である燃料電池用多孔質炭素電極基材である。

本発明の電極基材においては、長さが 1 m 以上であり、かつ、外径 5.0 cm 以下のロールに巻き取り可能であることが好ましい。また、電極基材が炭素繊維を含有し、該炭素繊維がポリアクリロニトリル系炭素繊維のみであることが好ましい。さらに、電極基材が炭素繊維を含有し、該炭素繊維が平均直径が 3 μm を越え 5 μm 未満で平均纖維長が 3 ~ 10 mm の細繊維と平均直径が 5 μm 以上 9 μm 未満で平均纖維長が 3 ~ 10 mm の太繊維との混合物であることが好ましい。電極基材が炭素繊維を含有し、含有する全炭素繊維中に、前記細繊維が 40 質量%以上含まれることも好ましい。

本発明はまた、バインダーとしての有機高分子化合物と炭素繊維とからなり

WO 01/56103

PCTJP01/00486

、該炭素繊維が平均直径 5 μm 未満かつ平均繊維長が 3 ~ 10 mm の細繊維を含む炭素繊維紙に、熱硬化性樹脂を含浸し、加熱加圧により該熱硬化性樹脂を硬化し、次いで炭素化する燃料電池用多孔質炭素繊維基材の製造方法である。

本発明の製造方法においては、上述の炭素繊維紙のうち、炭素繊維が、平均直径が 3 μm を越え 5 μm 未満で平均繊維長が 3 ~ 10 mm である細繊維と平均直径が 5 μm 以上 9 μm 未満で平均繊維長が 3 ~ 10 mm の太繊維の混合物である炭素繊維紙を使用することが好ましい。また、前記加熱加圧を炭素繊維紙の全長にわたって連続して行うことが好ましい。また、前記加熱加圧に先立つて、熱硬化性樹脂が含浸された炭素繊維紙を予熱することが好ましい。さらに、一对のエンドレスベルトを備えた連続式加熱プレス装置を用いて前記加熱加圧を行うこと、あるいは、連続式加熱ロールプレス装置を用いて前記加熱加圧を行うことが好ましい。前記加熱加圧に施して 1.5×10^4 ~ $1 \times 10^5 \text{ N/m}$ の線圧で加圧することも好ましい。

また、本発明の製造方法においては、前記炭素化を炭素繊維紙の全長にわたりて連続して行うことが好ましい。また、前記炭素化を行って得た導電性基材を、外径 5.0 cm 以下のロールに巻き取ることが好ましい。さらに、前記熱硬化性樹脂に導電性物質を混入することも好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の製造方法に好適に使用できる、連続式加熱ロールプレス装置の一例である。

図 2 は本発明の製造方法に好適に使用できる、一对のエンドレスベルトを備えた連続式加熱プレス装置の一例である。

1…樹脂合浸炭素繊維紙、2…離型剤コーティング基材、3 a、3 b…エンドレスベルト、4…予熱ゾーン、5…加熱加圧ゾーン

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明をさらに詳しく説明する。

本発明の炭素繊維紙は、平均直径が 5 μm 未満、平均繊維長が 3 mm ~ 10

WO 01/56183

PCT/JP01/00486

中の細炭素短纖維を含む炭素繊維とバインダーとしての有機高分子化合物とからなる。

本発明において、平均直径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ を越えて $4\text{ }-\text{ }5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の炭素短纖維を用いることにより、多孔質電極基材の曲げ強さや柔軟性を向上させることができる。平均直径が $5\text{ }\mu\text{m}$ より太い炭素繊維のみであると柔軟性が不足し、織維間の結着点が少なく、このような炭素繊維紙を用いて作製した電極は抵抗が大きくなってしまう。また、平均直径を $3\text{ }\mu\text{m}$ より大きくすることにより、炭素繊維紙が密閉になってガスの透過性が低下することを防ぐことができ、好ましい。

さらに、炭素繊維の平均織維長は、基材の強度や平滑性の観点から、 3 mm ~ 1 0 mm にすることが好ましく、 $3\text{ }-\text{ }9\text{ mm}$ 程度とするのがより好ましい。平均織維長が 3 mm 未満であると織維同士の絡み合いが少なくなり、基材の強度が弱くなる。また、 1 0 mm を越えると、織維の分散織中への分散性が下り、ムラのある炭素繊維紙となる。

前記した平均直径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満かつ平均織維長 $3\text{ }-\text{ }1\text{ 0 mm}$ の炭素繊維は全炭素繊維の 40 質量\% 以上であることが好ましい。すなわち、全ての炭素繊維のうち、平均直径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満かつ平均織維長 $3\text{ }-\text{ }1\text{ 0 mm}$ の炭素繊維は 40 質量\% 以上であり、平均直径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の炭素繊維が 60 質量\% 以下の混合炭素繊維を本発明の炭素繊維に用いることができる。電極基材の柔軟性や高い導電性維持のために、平均直径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の上記細織維が 40 質量\% 以上含まれることが好ましい。

平均織維径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満かつ平均織維長が $3\text{ }-\text{ }1\text{ 0 mm}$ の炭素繊維以外としては、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の平均織維径の炭素繊維を用いることが好ましく、 $7\text{ }\mu\text{m}$ 以上の平均織維径の炭素繊維を用いることがより好ましい。

炭素繊維紙に含まれる炭素繊維が、平均直径が $3\text{ }\mu\text{m}$ を越え $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満で平均織維長が $3\text{ }-\text{ }1\text{ 0 mm}$ の細織維と、平均直径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $9\text{ }\mu\text{m}$ 未満で平均織維長が $3\text{ }-\text{ }1\text{ 0 mm}$ の太織維との混合物であることも好ましい。細径炭素繊維は織維への柔軟性付与や導電性向上に寄与し、一方、太径炭素繊維は織維基材の分散性向上やガス透過性向上に寄与する。したがって、これらを適当量混

WO 01/56103

PCT/JP01/00486

抄した炭素繊維紙は前述した長所を兼ね備えることができ、好ましい。

本発明で用いる炭素繊維はポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維などいずれあって良い。しかしながら、機械的強度が比較的高いポリアクリロニトリル系炭素繊維が好ましく、特に、用いる炭素繊維がポリアクリロニトリル系炭素繊維のみからなることが好ましい。

ポリアクリロニトリル系炭素繊維は、原料として、アクリロニトリルを生成分とするポリマーを用いて製造されるものである。具体的には、アクリロニトリル系繊維を紡糸する製糸工程、200～400℃の空気界層気中で該繊維を加熱焼成して酸化繊維に転換する耐炎化工程、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性雰囲気中でさらに300～2500℃に加熱して炭化する炭化工程を経て得ることのできる炭素繊維で、複合材料強化繊維として好適に使用される。そのため、他の炭素繊維に比べて強度が強く、機械的強度の強い炭素繊維紙を形成することができる。

炭素繊維紙を作製するための抄紙方法としては、液体の媒体中に炭素短纖維を分散させて抄造する湿式法や、空气中に炭素短纖維を分散させて陣り積もらせる乾式法が適用できる。また、炭素繊維同士を接着させるバインダーとして、適当量の有機高分子物質を混ぜることが好ましい。かくすることにより、炭素繊維紙の強度を保持し、その製造途中で炭素繊維紙から炭素繊維が剥離したり、炭素繊維の配向が変化したりするのを防止することができる。

有機高分子化合物としては、ポリビニルアルコール、あるいはアクリロニトリル系ポリマーのパルプ状物もしくは短纖維であることが好ましい。アクリロニトリル系ポリマーのパルプ状物又は短纖維は、それ自身の焼成物が導電体としての役割を果たすため、特に好ましい。また、ポリビニルアルコールは抄紙工程での結着力に優れるため、炭素短纖維の脱着が少なくバインダーとして好ましい。また、ポリビニルアルコールは電極基材を製造する最終段階の炭素化過程で大部分が分解・揮発してしまい、空孔を形成する。この空孔の存在によ

WO 01/56103

PCT/JP01/00486

り、水及びガスの透過性が向上するため好ましい。」

バルブ状物は繊維状の幹から直径が数μm以下のフィブリルを多数分岐した構造で、このバルブ状物より作ったシート状物は繊維同士の絡み合いが効率よく形成されており、薄いシート状物であってもその取り扱い性に優れているという長所を有している。また、アクリロニトリル系ポリマーの短纖維は、アクリロニトリル系ポリマーからなる繊維系、または繊維のトウを、所定の長さにカットして得ることができる。

炭素織維紙における有機高分子化合物の含有率は、5～40質量%の範囲にあるのが好ましい。より好ましくは15～30質量%の範囲である。炭素織維紙に樹脂を浸し、焼成して得られる電極基材の電気抵抗を低くするためには、高分子化合物の含有量は少ない方がよく、含有率は40質量%以下が好ましい。炭素織維紙の強度および形状を保つという観点から、含有率は5質量%以上が好ましい。

これらの有機高分子化合物のバルブ状物あるいは短纖維を炭素織維に混入する方法としては、炭素織維とともに水中で攪拌分散させる方法と、直接混ぜ込む方法があるが、均一に分散させるためには水中で拡散分散させる方法が好ましい。

炭素織維紙を抄紙した後、加熱加圧ロールでホットプレスすることにより、炭素織維の配向および厚みを均一化し、炭素織維特有の毛羽を最小限におさえることができる。加熱加圧ロールの加熱温度は100℃～150℃が好ましく、圧力は0.5MPa～2.0MPaが好ましい。

本発明の燃料電池用多孔質炭素電極基材は、厚みが0.05～0.5mmでかつ搭密度0.3～0.8g/cm³であり、蒸み速度10mm/min、支点間距離2cm、試験片幅1cmの条件での3点曲げ試験において、曲げ強度が1.0MPa以上でかつ曲げの際のたわみが1.5mm以上である燃料電池用多

WO 01/56103

PCT/JP91/00486

孔質炭素電極基材である。

燃料電池用多孔質炭素電極基材は、炭素繊維などの炭素質を主たる構成要素とするもので、燃料電池の電極として機能するに足る水またはガス透通性および導電性を有する基材である。多孔質電極基材のガス透通性としては、 $2.00 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{hr} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mmHg}$ 以上であることが好ましい。導電性としては、電極基材を鋼板に嵌み、鋼板の上下から 1 MPa で加圧し、 $1.0 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度の電流を流したときの抵抗値を測定した時の貫通抵抗が $1.0 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。

多孔質炭素電極基材の厚みは、抵抗値の観点から、 $0.05 \sim 0.5 \text{ mm}$ である必要があり、好ましくは、 $0.1 \text{ mm} \sim 0.3 \text{ mm}$ である。厚みが 0.05 mm 未満であると、厚み方向の強度が弱くなり、セルスタックを組んだときのハンドリングに耐えられなくなる。また、 0.5 mm を越えるとその電気抵抗が高くなり、スタッツを積層した際にトータルの厚みが大きくなる。嵩密度は $0.3 \sim 0.8 \text{ g/cm}^3$ であることが必要であり、 $0.4 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ が好ましい。嵩密度が 0.3 g/cm^3 未満である場合、電気抵抗が高くなるうえ、溝足できる柔軟性も得られない。また、 0.8 g/cm^3 を越えて高くなるとガス透通性が悪くなり、燃料電池の性能が低下する。

本発明の多孔質炭素電極基材の曲げ強度は、歪み速度 1.0 mm/min 、支点間距離 2 cm 、試験片幅 1 cm の条件下で、 1.0 MPa 以上、好ましくは 4.0 MPa 以上である。 1.0 MPa 未満であると、取り扱いが困難になり、例えばロールに巻き取る際に割れやすい。また、曲げ強度を 1.0 MPa 以上とすることにより、電極基材の曲げの際に亀裂が生じないものとすることができます。さらに、曲げの際のたわみは 1.5 mm 以上、好ましくは 2.0 mm 以上である。曲げたわみが 1.5 mm 未満である場合、逆説的にロールに巻き取る際に、割れやすく、長尺の電極基材を作製・取り扱うことが困難になる。

本発明における燃料電池用多孔質炭素電極基材は長さが 1 m 以上であり、外径 5.0 cm 以下のロールに巻き取り可能であることが好ましい。電極基材が長尺でロールに巻き取ることができれば、電極基材の生産性が高くなるだけな

/D

WO 01/56183

PCT/JP01/00486

く、その後工程のMEA (Membrane/Electrode Assembly: 膜電極集合体) 製造も連続で行うことができ、燃料電池のコスト低減化に大きく寄与することができる。このためにも、少なくとも外径50cm以下、さらに好ましくは40cm以下のロールに巻き取り可能な程度に柔軟であることが好ましい。外径50cm以下のロールに巻き取り可能な炭素電極基材は柔軟性に優れ、この後工程であるMEA製造工程通過性が良く、好ましい。さらに、外径5.0cm以下のロールに巻き取ることができれば、炭素電極基材としての製品形状をコンパクトにでき、梱包や輸送コストの面でも有利である。また、電極基材の破壊を防ぐという観点から、ロール半径R(cm)は下式を満足することが好ましい。

$$R > \frac{x^2 + 0.64}{0.8x} \quad \cdots (1)$$

但し、xは3点曲げ試験における曲げ破壊が生じる時のたわみ量(cm)

本発明においては、平均直径5μm未満、平均繊維長が3~10mmである細炭素繊維を含む炭素繊維紙に熱硬化性樹脂を含浸し、加熱加圧により硬化し、次いで炭素化することにより燃料電池用多孔質炭素電極基材とする。

本発明に用いる熱硬化性樹脂は常温において粘着性、或いは流动性を示す物でかつ炭素化後も導電性物質として残存する物質が好ましく、フェノール樹脂、フラン樹脂等を用いることができる。前記フェノール樹脂としては、アルカリ触媒存在下においてフェノール類とアルデヒド類の反応によって得られるレゾールタイプフェノール樹脂を用いることができる。また、レゾールタイプの流动性フェノール樹脂に公知の方法によって酸性触媒下においてフェノール類とアルデヒド類の反応によって生成する、固体の熱粘着性を示すノボラックタイプのフェノール樹脂を溶解混入させることもできるが、この場合は硬化剤、例えばヘキサメチレンジアミンを含有した、自己架橋タイプのものが好ましい。

フェノール類としては、例えば、フェノール、レゾルシン、クレゾール、キ

WO 01/56103

PCT/JP01/00486

シロール等が用いられる。アルデヒド類としては、例えばホルマリン、パラホルムアルデヒド、フルフラール等が用いられる。また、これらを混合物として用いることができる。これらはフェノール樹脂として市販品を利用することも可能である。

本発明に用いる樹脂合浸炭素繊維紙中の樹脂の好ましい割合は30質量%～70質量%である。多孔質炭素電極基材の構造が密になり、得られる電極基材の強度が高いという点で、30質量%以上が好ましい。また、得られる電極基材の空孔率、ガス透過性を良好に保つという点で、70質量%以下とすることが好ましい。ここで、樹脂合浸炭素繊維紙とは、加熱加圧前の、炭素繊維紙に樹脂を含浸したものをいうが、樹脂合浸の際に溶媒を用いた場合には溶媒を除去したものという。

熱硬化性樹脂の合浸工程において熱硬化性樹脂に導電性物質を混入することができる。導電性物質としては、炭素質ミルド繊維、カーボンブラック、アセチレンブラック、等方性黒鉛粉などが挙げられる。樹脂中に導電性物質を混入する際の混入量は、樹脂に対して、1質量%～10質量%が好ましい。混入量が1質量%未満であると導電性改善の効果が小さいという点で不利であり、10質量%を越えると導電性改善の効果が飽和する傾向にあり、またコストアップの要因となるという点で不利である。

樹脂または樹脂と導電体の混合物を炭素繊維紙に含浸する方法としては、絞り装置を用いる方法もしくは熱硬化性樹脂フィルムを炭素繊維紙に重ねる方法が好ましい。絞り装置を用いる方法は樹脂溶液もしくは混合液中に炭素繊維紙を含浸し、絞り装置で取り込み液が炭素繊維紙全体に均一に塗布されるようにし、液槽は絞り装置のロール間隔を変えることで調節する方法である。比較的粘度が低い場合はスプレー法等も用いることができる。

熱硬化樹脂フィルムを用いる方法は、まず熱硬化性樹脂を離型紙に一旦コートингし、熱硬化性樹脂フィルムとする。その後、炭素繊維紙に前記フィルムを横層して加熱加圧処理を行い、熱硬化性樹脂を転写する方法である。

WO 01/56103

PCT/JP01/00486

本発明における加熱加圧工程は、生産性の観点から、炭素繊維紙の全長にわたりて連続して行うことが好ましい。また加熱加圧に先立って予熱を行うことが好ましい。この予熱工程において、熟視化性樹脂を軟化させ、その後に続く加熱加圧工程にて、プレスにより電極基材の厚みを良好にコントロールできる。予熱した樹脂含浸炭素繊維紙を予熱温度より50℃以上高い温度でプレスすることで所望の厚み、密度の電極基材を得ることができる。また、所望の厚み、密度の電極基材を得るために、樹脂含浸炭素繊維紙を複数枚重ねて、加熱加圧を行っても良い。

前記した加熱加圧は、連続式加熱ロールプレス装置あるいは一対のエンドレスベルトを備えた連続式加熱プレス装置を用いて行うことが好ましい。後者の連続式加熱プレス装置は、ベルトで基材を送り出すことになるので、基材にはほとんど張力はかかりない。したがって、製造中の基材の破壊は生じにくく、工程適性に優れる。また、前者の連続式加熱ロールプレス装置は構造が単純であり、ランニングコストも低い。以上、2つの加熱加圧方式は連続で樹脂を硬化するのに適した方法であり、本発明の電極基材の製造に用いることが好ましい。

前記した連続式のプレス装置を用いる際の加圧圧力は $1.5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{ N/m}$ であることが好ましい。加熱加圧は樹脂中に樹脂を十分にしみ込ませ、曲げ強度を上げるために必要な工程である。樹脂を熟硬化させる時に $1.5 \times 10^4 \text{ N/m}$ 以上で加圧することにより、十分な導電性と柔軟性を生むことができる。また、 $1 \times 10^6 \text{ N/m}$ 以下で加圧することにより、硬化の際に樹脂から発生する蒸気を十分に外に逃がすことができ、ひび割れの発生を抑えることができる。

加熱加圧処理での加熱温度は、硬化処理時間あるいは生産性の観点から140℃以上が好ましく、加熱加圧装置等の設備のためのコストの観点から320℃以下が好ましい。より好ましくは160～300℃の範囲である。また前記予熱の温度は100～180℃の範囲が好ましい。

WO 01/56103

PCT/JP01/00486

本発明において、樹脂硬化の後に続く炭素化を炭素繊維紙の全長にわたって連続で行なうことが好ましい。電極基材が長尺であれば、電極基材の生産性が高くなるだけでなく、その後工程のMEA製造も連続で行なうことができ、燃料電池のコスト低減化に大きく寄与することができる。具体的には、炭素化は不活性処理雰囲気下にて1000~3000℃の温度範囲で、炭素繊維紙の全長にわたって連続して焼成処理することが好ましい。本発明の炭素化においては、不活性雰囲気下にて1000~3000℃の温度範囲で焼成する炭素化処理の前に行われる、300~800℃の程度の不活性雰囲気での焼成による前処理を行なっても良い。

以上から最終的に得られる電極基材は、外径50cm以下、さらに好ましくは外径40cm以下のロールに巻き取ることが好ましい。外径50cm以下のロールに巻き取ることができれば、電極基材としての製品形態をコンパクトにでき、梱包や輸送コストの面でも有利である。

以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明する。
実施例中の各物性値等は以下の方法で測定した。

1) 炭素繊維直径

炭素繊維の直径は、JIS R-7601記載のヘリウム-ネオンレーザーによる測定(Anritsu社製 SLB DIA MEASURING SYSTEM)を行った。100本の炭素繊維について前記測定を行い、その平均値をもって炭素繊維の平均直径とした。

2) 厚み

厚み測定装置ダイヤルシックネスゲージ7321(（株）ミツトヨ製)を使用し、測定した。なお、このときの測定子の大きさは、直径10mmで測定圧力は1.5kPaで一定である。

WO 01/56193

PCT/JP01/00486

15

3) 電極基材の曲げ強度

曲げ強度試験装置を用いて測定する。支点間距離は2cmにし、歪み速度10mm/m/minで荷重をかけていき、荷重がかかり始めた点から試験片が破断したときの加圧くさびの破断荷重を測定し次式より求めた。

$$\text{曲げ強度 (MPa)} = \frac{3PL}{2Wh^2}$$

P: 破断荷重 (N)
L: 支点間距離 (mm)
W: 試験片の幅 (mm)
h: 試験片の高さ (mm) - - - (2)

なお、連続サンプルについては長手方向の値を測定した。

4) 電極基材のたわみ

曲げ強度試験装置を用いて測定した。支点間距離は2cmにし、歪み速度30mm/m/minで荷重をかけていき、荷重がかかり始めた点から試験片が破断したときの加圧くさびの移動距離測定によって求めた。

5) 気体透過係数

JIS-P8117に準拠し、ガーレー式デンソーメーターを使用し、200mm³の気体が通過する時間を測定し、算出した。

6) 貨通抵抗の測定

試料を銅板にはさみ、銅板の上下から1MPaで加圧し、10mA/cm²の電流密度で電流を流したときの抵抗値を測定し、次式より求めた。

$$\text{貨通抵抗} (\Omega \cdot \text{cm}^2) = \text{測定抵抗値} (\Omega) \times \text{試料面積} (\text{cm}^2) - - - (3)$$

実施例 1

平均繊維径が4μmのポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維の繊維束を切断し、平均繊維長が3mmの短纖維を得た。

WO 01/56103

PCTJP201/00486

次にこの短纖維束を水中で解継し、十分に分散したところにパインダーであるポリビニルアルコール（PVA）の短纖維（クラレ株式会社製VBP105-1 カット長3mm）を炭素繊維とPVAとの合計量に対して15質量%となるように均一に分散させ、標準角形シートマシン（熊谷機工㈱（株）製No. 2555 標準角形シートマシン）を用いてJIS P-8209法に準拠して手動により抄紙を行い、乾燥させて炭素繊維紙を得た。PVA繊維は半分溶解した状態で、炭素繊維同士を接着していた。得られた炭素繊維紙は単位面積当たりの質量（目付け）が6.0g/m²であった。

この炭素繊維紙をフェノール樹脂（レジンップL-2211、群栄化学㈱）の1.6質量%エタノール溶液に浸漬し、引き上げて炭素繊維100質量部に対し、フェノール樹脂を100質量部付着させ、熱風で乾燥した後、フッ素加工した鉄板に挟んで、バッチプレス装置にて170℃、1.5MPaの条件下に15分間置き、フェノール樹脂を硬化させた。

続いて、上記中間基材を、空素ガス雰囲気中バッチ炭素化炉にて2000℃で1時間加熱し、炭素化することで多孔炭素電極基材を得た。曲げ強度・たわみとともに良好な結果であった。

各実施例、比較例における炭素繊維紙の製造条件を表1に、電極基材の製造条件を表2に、電極基材の評価結果を表3に示す。

実施例2

次のように連続抄紙した以外は実施例1と同様にして電極基材を得た。

炭素短纖維束を溼式連続抄紙装置のスラリー・タンクで水中に解継し、十分に分散したところにパインダーであるポリビニルアルコール（PVA）の短纖維（実施例1で用いたもの）を均一に分散させ、送り出した。送り出されたウェブを焼結板を通して、ドライヤー乾燥後、長さ20mの炭素繊維紙を得た。得られた炭素繊維紙は単位面積当たりの質量が6.0g/m²であった。また、後続の工程のために、この長尺の炭素繊維紙を25cm長さに切断した。

本実施例の電極基材は、連続抄紙により曲げ強度が著しく強くなり、たわみも良好な結果であった。

16

WO 01/56103

PCT/NP01/00486

実施例3

実施例2と同様にして長尺の炭素繊維紙を作成し、この炭素繊維紙にdip-dip法により熱硬化性樹脂を含浸させた。すなわち、この炭素繊維紙をフェノール樹脂（フェノライトJ-325・大日本インキ化学（株）製）の20重量%メタノール溶液のトレイに、連続的に送り込み、絞り装置にて樹脂を絞り、連続的に熱風を吹きかけ乾燥させ、樹脂含浸炭素繊維紙を得た。このとき炭素繊維100質量部に対し、フェノール樹脂を100質量部付着した。

次に、この樹脂含浸炭素繊維紙を図1に示した連続式加熱ロールプレス装置にて連続的に加熱加圧し、樹脂硬化炭素繊維紙を得た。すなわち、上記樹脂含浸炭素繊維紙1をロールから送り出し、これを離型剤コーティング基材2で挟んだ状態で予熱ゾーン4、引き続いて加熱加圧ゾーン5に送り、その後離型剤コーティング基材2を取り除き、得られた樹脂硬化炭素繊維紙をロールに巻き取った。このときの予熱ゾーンでの予熱温度は150°C、予熱時間は5分であり、加熱加圧ゾーンでの温度は250°C、プレス圧力は線圧 $1.5 \times 10^4 N/m$ であった。

その後、30cm幅で20m得られたこの樹脂硬化炭素繊維紙を、25cmずつ切削し、実施例1、2と同様の方法で焼成し、電極基材を得た。曲げ強度・たわみともに良好な結果であった。

実施例4

ロールプレス装置のプレス圧力を線圧 $7.5 \times 10^4 N/m$ と高くした以外は、実施例3と同様の方法で電極基材を得た。プレス圧が強いため、薄く、曲げ強度が強く、たわみも大きい値となった。

実施例5

実施例4と同様の方法で抄紙、樹脂含浸、ロールプレスして得た樹脂硬化炭素繊維紙を、切削せず、空素ガス雰囲気中にて2000°Cの連続焼成炉において10分間加熱し、炭素化することで長さ20mの炭素電極基材を連続的に得

17

WO 01/56103

PCT/JPO1/00486

て、外径30cmの円筒型紙管に巻き取った。薄く、曲げ強度が強く、たわみも大きい値となった。

実施例6

目付を100g/m²にする以外は実施例3と同様の方法で連続抄紙、樹脂含浸をした後、樹脂合浸炭素繊維紙を図2に示した一対のエンドレスベルトを備えた連続式加熱プレス装置（ダブルベルトプレス装置：DBP）にて連続的に加熱プレスし、樹脂硬化炭素繊維紙を得た。すなわち、上記樹脂合浸炭素繊維紙1を離型剤コーティング基材2の間に配置し、樹脂合浸炭素繊維紙1および離型剤コーティング基材2を統ベルト装置3a、3bの間に送り、予熱ゾーン4、引き続いて加熱加圧ゾーン5に送った。その後は図1のロールプレス装置と同様、離型剤コーティング基材2を取り除き、得られた樹脂硬化炭素繊維紙をロールに巻き取った。連続ベルト装置3a、3bはそれぞれ回転することにより樹脂合浸炭素繊維紙1等を搬送する。なお、このときの予熱ゾーンでの予熱温度は160°C、予熱時間は5分であり、加熱加圧ゾーンでの温度は280°C、プレス圧力は約1.5×10⁴N/mであった。その後、30cm幅で2.0m得られたこの基材を、2.5cmづつ切断し、実施例1、2と同様の方法で焼成し、電極基材を得た。平滑で、曲げ強度・たわみともに良好な結果であった。

実施例7

ダブルベルトプレス（DBP）装置のプレス圧力を約7.5×10⁴N/mと強くした以外は、実施例6と同様の方法で電極基材を得た。プレス圧が強いため、薄く、曲げ強度が強く、たわみも大きい値となった。

実施例8

単位面積当たりの質量が30g/m²になるように調整して連続的に炭素繊維紙を得た以外は、実施例7と同様の方法で連続的に抄紙、樹脂含浸を行った。ダブルベルトプレスの際、得られた樹脂合浸炭素繊維紙と同じ抄紙状態の面が

WO 01/56103

PCT/JP01/09486

18

内側になるように2枚重ねてプレスした以外は実施例7と同様に加熱加圧した。得られた基材は、切断せず、窒素ガス努因気中にて300～600°Cの炉で5分間前炭素化処理をした後、1600～2000°Cの連続焼成炉において10分間加熱し、炭素化することで長さ20mの炭素電極基材を得た、直徑3cmの紙管に巻き取った。得られた基材はまったく反りがなく、薄く、曲げ強度が強く、たわみも大きい値となった。

実施例9

平均纖維径が4μm、平均纖維長が3mmの炭素短纖維のかわりに平均纖維径が4μm、平均纖維長が6mmの短纖維を使用した以外は、実施例8と同様の方法で炭素電極基材を得た。分散性は相対的に悪くなるが、強度、たわみ、ガス透過性共に良好な結果となった。

実施例10

平均纖維径が4μmのポリアクリロニトリル(PAN)系炭素纖維の纖維束を切断し、平均纖維長が3mmの短纖維を得た。一方で平均纖維径が7μmのPAN系炭素纖維の纖維束を切断し、平均纖維長が6mmの短纖維を得た。次にこれらの纖維束を纖維径4μmと7μmの短纖維の比が4μm/7μm=8/11になるように水中で解織し、十分に分散したところにバインダーであるポリビニルアルコール(PVA)の短纖維(実施例1で用いたもの)を炭素纖維とPVAとの合計量に対して5質量%となるように均一に分散させ、板厚角形シートマシン(実施例1で用いたもの)を用いてJIS P-8209法に準拠して抄紙を行った。これ以外は、実施例1と同様に樹脂含浸、パッチプレス、パッチ炭素化を行って電極基材を得た。曲げ、たわみともに良好な結果が得られた。

実施例11

実施例10と同じ配合で炭素短纖維およびPVAを配合した以外は実施例2と同様、湿式連続抄紙装置により抄紙を行い、樹脂含浸、パッチプレス、パッ

WO 01/56103

PCT/JP01/00486

19.

チ炭素化を行って電極基材を得た。実施例10と比較して曲げ強度が著しく強くなり、たわみも良好な結果であった。

実施例1 2

実施例10と同じ配合で炭素短繊維およびPVAを配合した以外は実施例3と同様、湿式連続抄紙装置により抄紙を行い、連続的に樹脂含浸、乾燥した後ロールプレス、バッチ炭素化を行い、電極基材を得た。曲げ強度・たわみともに良好な結果であった。

実施例1 3

実施例10と同じ配合で炭素短繊維およびPVAを配合した以外は実施例4と同様、湿式連続抄紙装置により抄紙を行い、連続的に樹脂含浸、乾燥した後、ロールプレス、バッチ炭素化を行い、電極基材を得た。実施例12より高い圧力をプレスしたため、実施例12の電極基材より、薄く、曲げ強度が強く、たわみも大きい値となった。

実施例1 4

実施例10と同じ配合で炭素短繊維およびPVAを配合した以外は実施例5と同様、湿式連続抄紙装置により抄紙を行い、連続的に樹脂含浸、乾燥した後ロールプレス、連続焼成を行い、幅3.0cm、長さ2.0mの電極基材を外径3.0cmの円筒型紙管に巻き取った。薄く、曲げ強度が強く、たわみも大きい値となった。

実施例1 5

実施例10と同じ配合で炭素短繊維およびPVAを配合した以外は実施例6と同様、湿式連続抄紙装置により抄紙を行い、連続的に樹脂含浸、乾燥した後、ダブルベルトプレス(DBP)、バッチ炭素化を行い、電極基材を得た。曲げ強度・たわみともに良好な結果であった。

20

WO 01/56183

PCT/JP01/00486

実施例16

実施例10と同じ配合で炭素短纖維およびPVAを配合した以外は実施例7と同様、湿式連続抄紙装置により抄紙を行い、連続的に樹脂合浸、乾燥した後、ダブルベルトプレス（D B P）、バッチ炭素化を行い、電極基材を得た。実施例15より高い圧力でプレスしたため、実施例15の電極基材より、薄く、曲げ強度が強く、たわみも大きい値となった。

実施例17

実施例10と同じ配合で炭素短纖維およびPVAを配合した以外は実施例8と同様、湿式連続抄紙装置により抄紙を行い、連続的に樹脂合浸、乾燥した後ダブルベルトプレス（D B P）、連続焼成を行い、幅30cm、長さ20mの電極基材を直径30cmの円筒型紙管に巻き取った。得られた基材はまったく反りがなく、薄く、曲げ強度が強く、たわみも大きい値となった。

実施例18

平均繊維径が4μm、平均繊維長が3mmの炭素短纖維のかわりに平均繊維径が4μm、平均繊維長が6mmの短纖維を使用した以外は、実施例17と同様の方法で炭素電極基材を得た。相対的に分散性は悪くなるが、強度・たわみは良好な値を示し、ガス透過性は、良い値となった。

実施例19

抄紙の際、使用するバインダーをPVAのかわりにポリアクリロニトリル（PAN）系パルプを使用した以外は、実施例1と同様の方法で電極基材を得た。PVAを使用したときより炭素短纖維の粘着力は小さいが、曲げ・たわみともに良好な結果が得られた。

実施例20

樹脂合浸の漆、樹脂溶被に導電性物質としてカーボンブラックMA100（三菱化学株製）をフェノール樹脂に対して1質量%混合させて炭素繊維紙に含

WO 01/55103

PCT/JP01/00486

浸させた以外は、実施例1と同様の方法で電極基材を得た。導通性において良好な値を示した。

実施例2 1

炭素繊維35質量部に対し、フェノール樹脂を65質量部付着した以外は、実施例8と同様の方法で電極基材を得た。少しがス透過性が小さくなるが、曲げ強度たわみとも良好であった。

実施例2 2

実施例2と同様の方法で連続的に炭素繊維紙を得た後、フェノール樹脂（フェノライト5900 大日本インキ化学株式会社）を脱脂媒した後、コーテーで離型紙に施工し、目付が 30 g/m^2 の長尺なフェノール樹脂フィルムを得た。このフェノール樹脂フィルムを前記炭素繊維紙に上下から重ねて、フェノール樹脂を前記炭素繊維紙に転写した後、空気抜きを行いロール状に巻き取った。

得られた樹脂合浸炭素繊維紙を2枚重ねにしなかったこと以外は実施例8と同様、ダブルベルト装置によりプレス硬化させ、連続的に炭素化し、 30 cm 幅、 20 m の電極基材を得た。ガス透過性に優れ、曲げ強度たわみとも良好であった。

比較例1

平均繊維径が $7\mu\text{m}$ のPAN系の炭素短繊維（実施例10で用いたもの）のみを炭素繊維として使用し、実施例2と同様に連続抄紙し、 50 g/m^2 の炭素繊維紙を得た。また、実施例3と同様に樹脂合浸を行い、実施例2 2と同様にベルトプレスと連続炭素化を行い、電極基材を得た。気体透過係数は大きくなつたがたわみが小さくロールに巻くと割れた。

比較例2

比較例1と同様、平均繊維径が $7\mu\text{m}$ のPAN系の炭素短繊維のみを炭素繊維として使用し、実施例8と同様に連続抄紙し、 30 g/m^2 の炭素繊維紙を得

22

WO 01/56103

PCT/JP01/00486

た。次いで、実施例3と同様に樹脂含浸を行ったが、プレスを行わずに180℃で速焼硬化させ、そのまま速焼炭素化した。得られた電極基材は、非常に脆くなってしまった。

比較例3

PAN系の炭素繊維のかわりに平均繊維長11mmのピッチ系炭素繊維を用いた以外は、実施例1と同様の方法で電極基材を作成した。曲げ強度が弱く、脆くなった。

WO 01/56103

PCT/JP01/09496

23

表1 各実施例・比較例における炭素繊維紙の製法

	①全CF 中の4μ m径CF (質量%)	4μm径 CFの m径CF (質量%)	②全CF 中の7μ m径CF (質量%)	7μm径 CFの m径CF (質量%)	③ バインダ ー	混合質量 比率 ①/②/③	炭素繊 維紙の 目付 (g/m ²)	抄紙方法
実施例1	100	3	—	—	PVA	85/0/15	60	手漉き
実施例2	100	3	—	—	PVA	85/0/15	60	連続
実施例3	100	3	—	—	PVA	85/0/15	60	連続
実施例4	100	3	—	—	PVA	85/0/15	60	連続
実施例5	100	3	—	—	PVA	85/0/15	60	連続
実施例6	100	3	—	—	PVA	85/0/15	100	連続
実施例7	100	3	—	—	PVA	85/0/15	100	連続
実施例8	100	3	—	—	PVA	85/0/15	30×2	連続
実施例9	100	6	—	—	PVA	85/0/15	30×2	連続
実施例10	42	3	58	6	PVA	40/55/5	60	手漉き
実施例11	42	3	58	6	PVA	40/55/5	60	連続
実施例12	42	3	58	6	PVA	40/55/5	60	連続
実施例13	42	3	58	6	PVA	40/55/5	60	連続
実施例14	42	3	58	6	PVA	40/55/5	60	連続
実施例15	42	3	58	6	PVA	40/55/5	100	連続
実施例16	42	3	58	6	PVA	40/55/5	100	連続
実施例17	42	3	58	6	PVA	40/55/5	30×2	連続
実施例18	42	6	58	5	PVA	40/55/5	30×2	連続
実施例19	100	3	—	—	PAN	85/0/15	60	手漉き
		100			パインプ			
実施例20	100	3	—	—	PVA	85/0/15	60	手漉き
実施例21	100	3	—	—	PVA	85/0/15	30×2	連続
実施例22	100	3	—	—	PVA	85/0/15	60	連続
比較例1	—	—	100	6	PVA	0/85/15	60	連続
比較例2	—	—	100	6	PVA	0/85/15	30	連続
比較例3	ビッチ 100	11	—	—	PVA	85/0/15	60	手漉き

C F : 炭素繊維

25

WO 02/56183

PCT/JP91/00486

表2 各実施例・比較例における電極基材の製法

	熱硬化性樹脂	樹脂/CP 質量比	加熱 加圧 方法	バッチ 加圧 圧力 (MPa)	連続 加圧 圧力 ($\times 10^4$ N/m)	導電性 物質 の質	炭素化 方法	巻き 取り
実施例1	PL_2211	50/50	バッチ	15	—	—	バッチ	—
実施例2	PL_2211	50/50	バッチ	15	—	—	バッチ	—
実施例3	PJ325	50/50	ロール	—	1.5	—	バッチ	—
実施例4	PJ325	50/50	ロール	—	7.6	—	バッチ	—
実施例5	PJ325	60/50	ロール	—	7.5	—	バッチ	—
実施例6	PJ325	50/50	DBP	—	7.5	—	連続	20m
実施例7	PJ325	50/50	DBP	—	1.5	—	バッチ	—
実施例8	PJ325	50/50	DBP	—	7.5	—	バッチ	—
実施例9	PJ325	50/50	DBP	—	7.5	—	連続	20m
実施例10	PL_2211	50/50	バッチ	15	—	—	バッチ	—
実施例11	PL_2211	50/50	バッチ	15	—	—	バッチ	—
実施例12	PJ325	50/50	ロール	—	1.5	—	バッチ	—
実施例13	PJ325	50/50	ロール	—	7.6	—	バッチ	—
実施例14	PJ325	50/50	ロール	—	7.5	—	バッチ	—
実施例15	PJ325	50/50	DBP	—	1.5	—	バッチ	—
実施例16	PJ325	50/50	DBP	—	7.5	—	バッチ	—
実施例17	PJ325	50/50	DBP	—	7.5	—	バッチ	—
実施例18	PJ325	50/50	DBP	—	7.5	—	連続	20m
実施例19	PL_2211	50/50	バッチ	15	—	—	連続	20m
実施例20	PL_2211	50/50	バッチ	15	—	CB IN	バッチ	—
実施例21	PJ325	65/35	DBP	—	7.5	—	連続	20m
実施例22	フィルム	50/50	DBP	—	7.5	—	連続	20m
比較例1	PJ325	50/50	DBP	—	7.5	—	連続	20m
比較例2	PJ325	50/50	—	—	—	—	連続	20m
比較例3	PL_2211	50/50	バッチ	15	—	—	バッチ	—

CB : カーボンブラック

WO 01/56103

PCT/JP01/00486

表3 各実施例・比較例における電極基材の評価結果

	厚さ (mm)	導電率 (S/cm ²)	圧縮強度 (MPa)	たわみ (mm)	1MPa応力時 貫通抵抗 (mΩ·cm ²)	ガス透過率 (mL/hr·cm ² /mmHg)
実施例1	0.17	0.39	11	2.4	3.98	2880
実施例2	0.17	0.48	60	2.4	3.98	1020
実施例3	0.17	0.45	60	2.1	3.75	1780
実施例4	0.15	0.56	60	2.5	3.66	820
実施例5	0.14	0.57	80	2.7	3.22	780
実施例6	0.27	0.49	55	1.5	8.07	500
実施例7	0.23	0.58	78	1.8	5.89	440
実施例8	0.14	0.61	130	2.9	3.12	720
実施例9	0.14	0.58	92	2.7	3.11	1000
実施例10	0.16	0.39	13	2.3	4.08	1760
実施例11	0.17	0.48	63	2.5	3.78	1400
実施例12	0.17	0.46	62	2.0	3.9	1460
実施例13	0.14	0.55	61	2.4	3.82	1000
実施例14	0.14	0.57	83	2.7	3.49	980
実施例15	0.27	0.49	57	1.6	6.47	860
実施例16	0.23	0.58	79	1.7	6.19	560
実施例17	0.14	0.59	92	2.6	3.12	900
実施例18	0.14	0.58	82	2.8	3.42	2400
実施例19	0.17	0.41	11	2.3	3.21	2800
実施例20	0.18	0.41	15	2.8	2.95	2600
実施例21	0.18	0.63	61	2.0	5.08	350
実施例22	0.18	0.65	82	2.0	4.23	370
比較例1	0.14	0.65	80	1.2	3.61	1500
比較例2	0.14	0.29	4.5	1.2	2.55	3300
比較例3	0.18	0.34	8	2.4	3.21	5000

* 支点間距離は 2 cm で統一した。

産業上の利用可能性

本発明の燃料電池用多孔質炭素電極基材は、柔軟性に優れていて曲げにも強く、ロールに巻くことができるなど生産性の高い基材である。また本発明の炭素繊維紙は、この優れた電極基材を製造するのに好適である。本発明の燃料電池用多孔質炭素電極基材の製造方法によって、この優れた電極基材を製造することができる。

26

WO 01/56163

PCT/JP01/00486

請求の範囲

1. バインダーとしての有機高分子化合物と炭素繊維とからなり、該炭素繊維が平均直径 5 μm 未満かつ平均繊維長が 3 ~ 10 mm の粗繊維を含むことを特徴とする炭素繊維紙。
2. 前記有機高分子化合物がポリビニルアルコールである請求項 1 記載の炭素繊維紙。
3. 前記有機高分子化合物がアクリロニトリル系ポリマーのパレブ状物あるいは短繊維である請求項 1 記載の炭素繊維紙。
4. 前記炭素繊維がポリアクリロニトリル系炭素繊維のみからなる請求項 1 ~ 3 のいずれか一項記載の炭素繊維紙。
5. 前記炭素繊維が、平均直径が 3 μm を越え 5 μm 未満で平均繊維長が 3 ~ 10 mm である粗繊維と、平均直径が 5 μm 以上 9 μm 未満で平均繊維長が 3 ~ 10 mm の太繊維との混合物である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項記載の炭素繊維紙。
6. 前記炭素繊維中に、前記細繊維が 40 質量%以上含まれる請求項 1 ~ 5 のいずれか一項記載の良素繊維紙。
7. 厚みが 0.05 ~ 0.5 mm で嵩密度が 0.3 ~ 0.8 g / cm³ であり、かつ、歪み速度 1.0 mm / min.、支点間距離 2 cm および試験片幅 1 cm の条件での 3 点曲げ試験において曲げ強度が 10 MPa 以上でかつ曲げの旅のたわみが 1.5 mm 以上であることを特徴とする燃料電池用多孔質炭素電極基材。
8. 長さが 1 m 以上であり、かつ、外径 5.0 cm 以下 のロールに巻き取り可能な請求項 7 記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材。
9. 炭素繊維を含有し、該炭素繊維がポリアクリロニトリル系炭素繊維のみである請求項 7 又は 8 項記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材。
10. 炭素繊維を含有し、該炭素繊維が平均直径が 3 μm を越え 5 μm 未満で平均繊維長が 3 ~ 10 mm の粗繊維と平均直径が 5 μm 以上 9 μm 未満で平均繊維長が 3 ~ 10 mm の太繊維との混合物である請求項 7 ~ 9 のいずれか一

WO 01/56103

PCT/JP01/00486

27

項記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材。

1.1. 炭素繊維を含有し、該炭素繊維中に、平均直径が $3\text{ }\mu\text{m}$ を越え $6\text{ }\mu\text{m}$ 未満で平均繊維長が $3\sim 10\text{ mm}$ の組織維が 40 質量\%以上 含まれる請求項7～10のいずれか一項記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材。

1.2. バインダーとしての有機分子化合物と炭素繊維とからなり、該炭素繊維が平均直径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満かつ平均繊維長が $3\sim 10\text{ mm}$ の組織維を含む炭素繊維紙に、熱硬化性樹脂を含浸し、加熱加圧により熱硬化性樹脂を硬化し、次いで炭素化する燃料電池用多孔質炭素電極基材の製造方法。

1.3. 前記炭素繊維紙が請求項5記載の炭素繊維紙である請求項1.2記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材の製造方法。

1.4. 前記加熱加圧を炭素繊維紙の全長にわたって連続して行う請求項1.2または1.3記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材の製造方法。

1.5. 前記加熱加圧に先立って、熱硬化性樹脂が合浸された炭素繊維紙を予熱する請求項1.2～1.4のいずれか一項記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材の製造方法。

1.6. 一対のエンドレスベルトを備えた連続式加熱プレス装置を用いて前記加熱加圧を行なう請求項1.2～1.5のいずれか一項記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材の製造方法。

1.7. 連続式加熱ロールプレス装置を用いて前記加熱加圧を行なう請求項1.2～1.5のいずれかに記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材の製造方法。

1.8. 前記加熱加圧に際して $1.5\times 10^4\sim 1\times 10^6\text{ N/m}$ の級圧で加圧する請求項1.2～1.7のいずれか一項記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材の製造方法。

1.9. 前記炭素化を炭素繊維紙の全長にわたって連続して行う請求項1.2～1.8のいずれか一項に記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材の製造方法。

2.0. 前記炭素化を行なって得た電極基材を、外径 50 cm 以下のロールに巻き取る請求項1.2～1.9のいずれか一項に記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材の製造方法。

2.1. 前記熱硬化性樹脂に導電性物質を混入する請求項1.2～2.0のいずれ

28

WO 01/56103

PCT/JP01/00486

か一項に記載の燃料電池用多孔質炭素電極基材の製造方法。

WO 01/56183

PCT/JP01/00486

29

FIG. 1

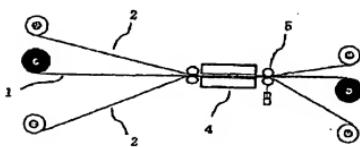
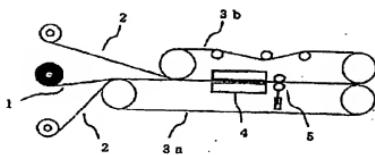


FIG. 2



30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ² H01M 4/96, H01M 4/B8, D01M13/50
--

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl² H01M 4/96, H01M 4/B8, H01M 8/10, D01M13/50Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyou Shiran Koho 1924-1996 Toreku Jitsuyou Shiran Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyou Shiran Koho 1971-2001 Jitsuyou Shiran Toreku Koho 1996-2001Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where predictable, search terms used)
JOIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category ⁴	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-324390, A (Toray Industries, Inc.), 16 December, 1997 (16.12.97) Claims; Pat. Nos. [0011] to [0101] (Family: none)	1-4, 6 5, 7-21
A	JP, 8-2979, A (Osaka Gas Co. Ltd. & Unitika Ltd.), 09 January, 1996 (09.01.96), (Family: none)	1-21
A	JP, 2-92881, A (Oji Paper Co., Ltd.), 03 April, 1990 (03.04.90), (Family: none)	12-21
A	JP, 3-265873, A (Showa Denko K.K.), 17 December, 1991 (17.12.91), (Family: none)	12-21

<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input type="checkbox"/> See patent family annex.
"A" documents which are prior art to the present state of the art which is not considered to be of particular relevance to the invention	"T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention
"B" another document but published on or before the international filing date	"X" documents which are prior art to the present state of the art which is considered novel or cannot be considered as relevant to the invention step when the document is taken alone
"C" documents which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" documents which are prior art to the present state of the art which is considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"D" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other event	"Z" documents which are prior art to the present state of the art which is considered to involve an inventive step when the document is taken together with one or more other such documents, such combination giving rise to new or unexpected results
"E" documents published prior to the international filing date but later than the priority date cited	"A" document member of the same patent family

Date of the earliest completion of the international search
25 April, 2001 (25.04.01) Date of mailing of the international search report
15 May, 2001 (15.05.01)

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.
---	-------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/00486

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)
This International search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. **Claims Not:**
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. **Claims Not:**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International search can be carried out, specifically:

3. **Claims Not:**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)
This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

The inventions of claims 1-6, 12-21 involve a special technical feature that the carbon fiber layer consists of an organic polymer compound as a binder and carbon fibers and graphite fibers including fine fibers that have an average diameter of less than 5 μm and an average fiber length of 3-10 mm. Only in this point, these inventions are linked to form a single general inventive concept. The inventions of claims 7-11 involve a special technical feature that the porous carbon electrode base material for fuel cells has a thickness of 0.05 to 0.5 mm, a bulk density of 0.3 to 0.8 g/cm³, a rate of bending of 10 mm/min, a bending strength is 10 MPa or more when measured under a three-point bending method at the condition that the distance between the supports is 2 cm and the width of the test piece is 1 cm and the deflection of the bending is 1.5 mm or more. In this point, the inventions are so linked at form a single general inventive concept. Therefore these special technical features are quite different from each other.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International search report covers all recordable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Not:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Not:

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

32

国際検査報告		国際出願番号 PCT/JP01/00486	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl' H01M 4/96, H01M 4/88, D01M13/50			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl' H01M 4/96, H01M 4/88, H01M 8/10, D01M13/50			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926~1996年 日本国公国九川利吉公報 1971~2001年 日本国特許庁新規公報 1984~2001年 日本国実用新案登録公報 1996~2001年			
国際検査で使用した電子データベース (データベースの名前、調査に使用した用語) JOIS			
C. 国際すると認められる文献 引用文献のうち カタログリー # 引用文献名 及び一部の所が国際するときは、その関連する箇所の表示 国際する請求の番号			
X	JP, 9-324390, A (實レ株式会社), 16. 12月. 1997 (16. 12. 97). 特許請求の範囲、及び、【001】1】~【0101】 (ファミリーなし)	1~4. 6 5. 7~21	
A	JP, 8-2979, A (大阪瓦斯株式会社&ユニチカ株式会社), 9. 1月. 1996 (09. 01. 96) (ファミリーなし)	1~21	
A	JP, 2-92881, A (王子製紙株式会社), 3. 4月. 1990 (03. 04. 90) (ファミリーなし)	12~21	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の挙げにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> ベントファミリーに関する別紙を参照。			
引用文献のうち 「A」物に記載のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「I」優先権主張に該当する文献又は他の文献の発行白差しは他の特許的な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に當たる文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
の日の紙に公表された文献 「T」国際出願日又は既出日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は結論の確実のため引用するもの 「X」特に国際のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特別なものであって、当該文献と他の1以上の文献、又は前記のものと併せて自明である進歩性によって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一の特許又は公報であって自明である進歩性によって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一の特許又は公報			
国際検査を完了した日 25. 04. 01		国際検査報告の発送日 15.05.01	
国際検査報告の名前及び住所 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区麹町三丁目4番3号		特許庁審査官 (指印のある職員) 小川 道 印 4X 8434 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP01/00486
C(種合) 引用文書の カテゴリ*	開示すると認められる文書	開示する請求の番号
A	引用文書名 及び一部の箇所が開示するときは、その開示する箇所の表示 J P、3-285873, A (昭和電工株式会社), 17. 12 月. 1991 (17. 12. 91) (ファミリーなし)	12~21

様式PCT/ISA/210(第2ページの続き)(1998年7月)

国際調査報告
国際出願番号 PCT/JP01/00486
第1項 請求の範囲ができないときの規定 (第1ページの2の報告)
法第8条第3項 (PCT第17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一括について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査報告が誤認することを防ぐために係るものである。
つまり、

2. 請求の範囲 _____ は、有意味な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない
国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求の範囲 _____ は、既に請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に
従って記載されていない。

第II項 受取人の同一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の読み)

次に述べるようによりこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査報告は認めた。

請求の範囲1~6, 12~21に記載されている発明は、耐溶融地紙が、ペインダーとしての有機高分子化合物と炭素繊維からなり、該炭素繊維が平均直径5μm未満かつ平均織場長が3~10μmの細織場を含むことを特別な技術的特徴とすることによって単一の一般的な発明概念を形成するように連絡していると認められるところ、請求の範囲7~11に記載されている発明は、燃料電池用多孔質炭素電極素材が、平均直径0.1~0.5μmで高さが0.3~0.8μm²/cm²であり、かけ速度が10MHz以上かつ曲げのたわみが1.5mm以内であることを特別な技術的特徴とするによって単一の一般的な発明概念を形成するように連絡していると認められる。そして、これら特別な技術的特徴は、互いに、全く異なる技術的特徴であることは明らかである。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を認めなかつた。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかつたので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲について作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかつたので、この国際調査報告は、請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。